



特 許 願

昭和 47 年 5 月 25 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称
エンカ 塩化ビニル樹脂組成物
2. 発明者
住 所 コウベシナダクツカブト
神戸市灘区鶴甲4丁目8の14
氏 名 コ 小 スギ 巧 (他3名)
3. 特許出願人
郵便番号 530
住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地
名 称 (094) 鍾淵化学工業株式会社
代 表 者 井 上 徳 治
4. 代 理 人
郵便番号 530
住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地
鍾淵化学工業株式会社内
氏 名 (6932) 井理士 浅 野 真 一 (他1名)

47 052321

明 細 書

1. 発明の名称
塩化ビニル樹脂組成物
2. 特許請求の範囲
(I) (A) アクリル酸アルキルエステル (アルキル基の炭素数が2-8である) 及びまたはアクリル酸アルキルエステルの少なくとも80重量多とこれと共重合可能な単一のビニリデン基を有する他の単量体20重量多以下との混合物と重合性 α -カルボン酸のアリルエステルとから予め形成された共重合体20-80重量部の水性分散体の存在下に (B) (I) メタクリル酸アルキルエステル (アルキル基の炭素数が1-4である) 20-100重量多、ビニル芳香族化合物0-80重量多と他の共重合可能な単量体 (不飽和ニトリルを含む) 0-20重量多又は (2) ビニル芳香族化合物40-80重量多、不飽和ニトリル10-50重量多と他の共重合可能な単量体 (メタクリル酸アルキルエステルを含む) 0-30重量多又は (3) メタクリル酸アルキルエステル20-70重量多、ビニル芳香族

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ① 特開昭 49-10237
- ② 公開日 昭49.(1974) 1.29
- ③ 特願昭 47-52321
- ④ 出願日 昭47.(1972) 5.25
- 審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

② 日本分類

7016	48	250C121.83
6348	45	260E162.1
6348	45	260E162.2
6348	45	260E17
6424	45	260E31
6556	45	260E1

化合物10-80重量多、不飽和ニトリル20-50重量多とその他の共重合可能な単量体0-20重量多からなる単量体成分20-80重量部をグラフト重合してなる重合体3-70重量部と (B) 塩化ビニル重合体及びまたは少なくとも塩化ビニルが70重量多以上とこれと共重合可能な他のモノビニリデン化合物80重量多以下との共重合体30-97重量部とから成る熱可塑性樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐候性、耐衝撃性及び機械的性質の優れた塩化ビニル樹脂組成物に関し、詳しくは重合性 α -カルボン酸のアリルエステルを共重合したアクリル酸アルキルエステル弾性体の水性分散液の存在下に、メタクリル酸アルキルエステル、ビニル芳香族化合物、不飽和ニトリルから選ばれた単量体の一種又は二種以上をグラフト重合して成る共重合体と塩化ビニル重合体または70重量多以上の塩化ビニルとこれと共重合し得る他のモノビニリデン化合物80重量多以下との共重合体とからなる組成物に関する。

塩化ビニル重合体又は少なくとも70重量%以上の塩化ビニルとこれと共重合し得る他のモノビニリデン化合物80重量%以下との共重合体(以後PVCと称する)は良好な機械的性質、化学的性質を有し、広く商業的に用いられている。しかし、耐衝撃性に劣る欠点がある。この改良のために各種の弾性体の添加が行なわれた。その内最も有効な方法として、共役ジエン弾性体エマルジョンの存在下に、メタクリル酸アルキルエステルとビニル芳香族化合物をグラフトした共重合体や、メタクリル酸アルキルエステルとビニル芳香族化合物と不飽和ニトリルをグラフトした共重合体及びビニル芳香族化合物と不飽和ニトリルをグラフトした共重合体が重用されている。しかし、これらの共重合体は主鎖に多くの二重結合を含むために、屋外に設置すると急速に劣化し、耐衝撃性が極度に低下してしまう。

化学的に飽和のポリアクリル酸アルキルエステルが著しく耐候性の良い弾性体であることに

ルエステルとビニル芳香族化合物と不飽和ニトリル、又はビニル芳香族化合物と不飽和ニトリルをグラフトしたグラフト共重合体がPVCの強化に極めて有効であることを発見した。

PVCの強化能力を高めるにはPVC中に適した大きさのアクリル酸アルキルエステル弾性体を均一に分散させることが必要である。この要件を満たすためにグラフト強化剤の水性分散体中の大きさがPVC組成物中に移行すると都合が良い。このためにはアクリル酸アルキルエステル弾性体に架橋構造とPVCと相溶し得るグラフト構造の両者を必要とする。

通常の多官能性単量体を用いてアクリル酸アルキルエステルと共重合するとPVCの強化に必要な粒子径を生成する条件では架橋構造の生成が悪く、多量に使用しなければならぬゴム状弾性体が劣化しやすい。重合性 α -カルボン酸のアリルエステルを共重合すると非常に効率よく架橋構造をとると同時にPVCと相溶性を満たすためのグラフト構造を取りやすいことを発見し本

特開 昭49-10237(2)

注目して、これを従来の共役ジエン系ゴムに置き換える方法が提案された。しかし、これらの共重合体ではPVCの耐候性を改良するのに不十分である。英国特許927821号ではジビニルベンゼン、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレートの架橋性単量体を0~1.5重量%を使用したアクリル酸アルキルエステルにメタクリル酸アルキルエステル、ビニル芳香族、不飽和ニトリルの一種又は二種以上の特定の範囲の単量体をグラフトした共重合物がPVCにブレンドすることが出来ることを示した。しかしこれらにも耐衝撃性その他種々の欠点がある。

本発明者等はアクリル酸アルキルエステル重合体を用いてPVCの強化方法を検討したところ、重合性 α -カルボン酸のアリルエステルを共重合したアクリル酸アルキルエステル重合体の水性分散液の存在下で、メタクリル酸アルキルエステル又は、メタクリル酸アルキルエステルとビニル芳香族化合物、又はメタクリル酸アルキ

発明に到達した。

本発明は(1)(A)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数が2~8である)及びまたはアクリル酸アルキルエステルの少なくとも80重量%とこれと共重合可能な単一のビニリデン基を有する他の単量体20重量%以下との混合物と重合性 α -カルボン酸のアリルエステルとから予め形成された共重合体20~80重量部の水性分散体の存在下に(2)(B)メタクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数が1~4である)20~100重量%、ビニル芳香族化合物0~80重量%、と他の共重合可能な単量体(不飽和ニトリルを含む)0~20重量%又は(2)ビニル芳香族化合物40~80重量%、不飽和ニトリル10~80重量%とその他の共重合可能な単量体(メタクリル酸アルキルエステルを含む)0~20重量%又は(3)メタクリル酸アルキルエステル20~70重量%、ビニル芳香族化合物10~80重量%、不飽和ニトリル20~50重量%と他の共重合可能な単量体0~20重量%から選ばれた単量体成分20~80重量部

をグラフト重合してなる重合体 8~70 重量部と(II)塩化ビニル重合体又は、及び少くとも塩化ビニルが70重量部以上とこれと共重合可能な他のモノビニリデン化合物 80重量部以下との共重合体 80~97 重量部とから成る熱可塑性樹脂である。

本発明のグラフト共重合体の製造に使用される幹重合体の水性分散液に用いられるアクリル酸アルキルエステルはアルキル基が2~8個の炭素数で直鎖状でも分岐した鎖状でも良い。その例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ローオクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等である。これらの単量体は単独あるいは混合して使用することが出来る。

アクリル酸アルキルエステルは20重量部まで共重合可能な単一のビニリデン基を有する単量体と置換することが出来る。この例としては、炭素数が2~8以外のアルキル基を持つアクリル

酸アルキルエステル、その他のアクリル酸エステル、アクリル酸、アクリル酸の金属塩、アクリルアミド、N-置換アクリルアミド、メタクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸の金属塩、メタクリルアミド、N-置換メタクリルアミド、芳香族化合物ビニル及びその誘導体アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル、ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等が使用出来る。しかし、アクリル酸アルキルエステルと共重合して弾性体のガラス転移温度を高めることは好ましくは -10°C を保持出来る様な重合体又は共重合体になる様単量体の種類と共重合量を選ぶ方が良い。

次にアクリル酸アルキルエステルと重合性 α -カルボン酸のアリルエステルとを共重合することが必須の要件である。PVCを強化するために必要な弾性体の分散粒子の単位は0.05~0.2 μ の大きさが好ましい。この単位の大きさの水性分散体を得る通常の乳化重合条件では、通常のジ

ビニル又は多ビニル架橋性単量体では架橋効果が悪く、且つこれから得られる弾性体へのグラフト構造が取り難い。従つて変成のための架橋性単量体を多く用いたり、特定の架橋剤を多く使用する必要がある。このために弾性体の劣化が起り好ましい強化能力が害される。この原因を追求した結果、アクリル酸アルキルエステルとの共重合反応性を低下した方が架橋の効率が高まり、少量で効果があることを知つた。しかし、ジアリル化合物や、多アリル化合物では未反応の単量体が多くなるのに対し、重合性 α -カルボン酸のアリルエステルでは未反応単量体は少なく、架橋効率も良い。

更に重合性 α -カルボン酸のアリルエステルの共重合では前記架橋効果とともにアリル基にもとづくグラフト構造が取りやすく、PVCの強化に非常に有利である。その使用量は0.1~8重量部の量を使用することが出来る。通常の架橋性単量体は少ない量では架橋の効率が悪く、多量に含むとかえつてゴムの劣化が起るのに対し

て、本発明の重合性 α -カルボン酸のアリルエステルでは少量から効果が著しく且つ比較的多量に使用しても劣化が起ることなく機械的性質も向上する。

重合性 α -カルボン酸のアリルエステル化合物には、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、イタコン酸モノアリル、イタコン酸ジアリルがある。これらの単量体は単独で使用しても良く且つ2種以上を混合使用しても良い。又通常の他の多官能性交差結合剤と併用することも出来る。これらの化合物は重合初期に全量又は一部を仕込んで、又途中で全量又は一部を添加することも出来る。

前記重合性 α -カルボン酸のアリルエステル化合物を共重合したアクリル酸アルキルエステル弾性体のゲル含量を増大する。PVC中へグラフト強化剤の粒子を通した大きさに安定に分散するためには、このゲル構造が必要で、ゲル含量は少なくとも50%以上を必要とし、好ましくは70%以上存在することが必要である。

幹重合体の水性分散液を得るには通常の乳化重合によつて得られる。乳化剤としては通常の陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、及び陽イオン界面活性剤を使用することが出来る。更に界面活性ビルダーや無機塩等も添加出来る。開始剤としては公知の過氧化物、酸化還元系開始剤及びアゾ化合物等が使用出来る。更に重合度調節剤等も添加使用することが出来る。重合の温度は通常の乳化重合条件を選ぶことが可能である。しかし過度に高い温度では分子量の低下が起り、ゲル含量が減少して好ましくない。従つて、好ましい温度は80°C以下である。特に幹重合体の製造時の温度をグラフト重合時よりも低く保つとグラフト反応の効果が高まるので好ましい。この温度は一定の温度で重合しても良く、重合途中で段階的に昇温又は降温しても良い。アクリル酸アルキルエステル及びこれと共重合可能な単量体との混合物は最初に全量を仕込んで良く、全量又はその一部を添加しつゝ重合を進めても良い。重合熱の除去を容易に

するには全部又は一部を添加しつゝ重合を進めるのが好都合である。

幹重合体の水性分散液の粒子径は得られる生成物の性質に大いに影響する。これはPVC中に分散する強化剤の分散粒子の大きさを決めるからである。アクリル酸アルキルエステル弾性体では約0.05ミクロンより約0.2ミクロンの範囲が好ましい。比較的小さな0.07ミクロン以下の粒子径を使用する場合には第二段階のグラフト重合前又は重合中で肥大して適した粒子径にすることによつても良好な結果が得られる。

グラフト重合体を得るには前記幹重合体20~80重量部を含む水性分散液にPVCと相溶性を満すための単量体成分80~20重量部を重合して得られる。PVCと相溶し合うことの出来る樹脂成分は次の3成分の樹脂が知られている。即ち、(1)メタクリル酸アルキルエステル重合体又はメタクリル酸アルキルエステルとビニル芳香族化合物との共重合体、(2)ビニル芳香族化合物と不飽和ニトリル共重合体、(3)メタクリル酸アルキ

ルエステル、ビニル芳香族化合物、不飽和ニトリルの三元共重合体である。

本発明のグラフト重合体を得るための単量体成分は(1)メタクリル酸アルキルエステル20~100重量部、ビニル芳香族化合物0~80重量部と不飽和ニトリルを含むその他の共重合可能な単量体0~20重量部、又は(2)ビニル芳香族化合物40~80重量部、不飽和ニトリル10~50重量部とその他の共重合可能な単量体(メタクリル酸アルキルエステルを含む)0~20重量部、又は(3)メタクリル酸アルキルエステル20~70重量部、ビニル芳香族化合物10~60重量部、不飽和ニトリル20~50重量部とその他の共重合可能な単量体0~20重量部の3種の単量体成分が用いられる。

メタクリル酸アルキルエステルはアルキルの炭素数が1~4であつて、直鎖状でも分岐した鎖状でも良い。メタクリル酸メチルが代表的な例であり、メタクリル酸のエチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル等が包含される。芳香族ビニル化合物に

は代表的にはスチレンであつてその他にビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等の α -置換スチレン、核置換スチレン及びその誘導体や、ビニルカルバゾール、ビニルビフェニル等の化合物である。不飽和ニトリルはアクリロニトリル及びメタクリロニトリル等の化合物である。それぞれの部類の単量体は単独で又3種以上を混合して使用することが出来る。

上記単量体はその20重量部までをこれと共重合可能なその他の単量体に置換することが出来る。この例はアクリル酸エステル、アクリルアミド、 β -置換アクリルアミド、メタクリル酸、炭素数が1~5のアルキル基を除く他の有機残基を含むメタクリル酸エステル、メタクリルアミド、 β -置換メタクリルアミド、アルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等である。

グラフト重合体の組成は得られるPVCの組成物の性質に大きな影響がある。アクリル酸アル

キルエステルの幹重合体の量が20重量部以下の量からのグラフト重合体はこれから得られるPVC組成物の耐衝撃性を改良する効果は少ない。幹重合体が80重量部以上の存在下にグラフトした場合にはPVC組成物の加工性が非常に悪く耐衝撃性も低い。

グラフト単量体の組成は次の様な影響がある。

- (1) メタクリル酸メタクリル酸アルキルエステル単独か又はビニル芳香族化合物との共重合による場合はビニル芳香族化合物によるメタクリル酸アルキルエステルの置換量が80重量部を越すとPVCとの相溶性が低減して好ましい結果を与えない。又、不飽和ニトリルを含むその他の共重合可能な単量体を20重量部まで用いることが出来る。
- (2) ビニル芳香族化合物と不飽和ニトリルの組み合わせにあつては前者は少なくとも40重量部以上、不飽和ニトリルが80重量部以下でなければならぬ。これよりも不飽和ニトリルが増加するとPVC組成物の著しい熱安定性及び加工性を害する。

応じて決められるべきであるが、前記の通りの単量体成分の組成の範囲内で単量体濃度を変化させつゝ二段又はそれ以上の多段で重合させることが出来る。

グラフト重合は幹重合体の水性分散液の製造に引き続いて実施しても良く、又新たに別の反応器中で行なつても良い。そして通常の乳化重合の条件が選び得る。開始剤、乳化剤、重合度調節剤、無機塩類及び架橋剤、これと同様の効果ある変成剤等を添加し、又は添加することなく重合することが出来る。更に、添加する場合にあつては幹重合体の製造に使用された薬剤と同一のもので別種のものでも良い。重合温度、水性媒体量等の他の条件も同一でも又、違つていても良く、途中で変更することも出来る。

得られたグラフト共重合体の水性分散液は噴霧乾燥によつて重合体を回収するが、塩析凝固して、濾過、水洗したのち、乾燥して回収する。この際PVC等の水性分散液と共に凝固することも可能である。凝固時に公知の老化防止剤或いは

特開 昭49-10237(5)

不飽和ニトリル量が10重量部以下になるとPVCとの相溶性が悪く、耐衝撃性も低い。この場合も他の共重合可能な単量体（この場合メタクリル酸アルキルエステルを含む）を0-20重量部用いることが出来る。

(3) メタクリル酸アルキルエステルとビニル芳香族化合物と不飽和ニトリルの三成分を使用する場合にはそれぞれの成分が20-70重量部、10-60重量部、20-80重量部の範囲で使用される。特にメタクリル酸アルキルエステルと不飽和ニトリルが各々20重量部以上の比較的多い量を使用される時にはビニル芳香族化合物の使用が必須になる。

グラフト重合するための単量体は全量を一度に或いは全量又はその一部を連続的に又は間欠的に加えてグラフト重合を進めることが出来る。更に単量体はすべてを混合使用しても良く、得られる組成物の性質を低下させない範囲に於て組成を変更しつゝ重合することが出来る。

その範囲は得られるPVC組成物の使用目的に

PVCの熱安定剤や加工性改良剤を加えることも可能である。

グラフト共重合体8-70重量部と塩化ビニル又は/及び塩化ビニル70重量部以上とこれと共重合可能な単一のビニリデン基を有するその他の単量体30重量部以下との共重合体97-80重量部が混合された炭ロール、バンバリミキサー、押出機、射出成型機等で加工することが出来る。グラフト共重合体が8重量部未満では耐衝撃性の向上効果が乏しく、70重量部を越す場合にはPVCの添加効果が失なわれる。そして組成物中のアクリル酸アルキルエステル幹重合体の量が1-80重量部になる様に調節することが好ましい。

更に、本発明のグラフト共重合体は、他のPVCと相互に混合可能な重合体、例えばエチレン-酢酸ビニル系共重合体、エチレン-アクリル酸エステル系共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル系共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸系共重合体、ステレン-アクリロニトリル系共重合体、ステレン-メタクリル酸エステル

第 1 表

アクリル酸ブチル	100 部
メタクリル酸アリル	1
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.8
過硫酸カリウム	0.05
水	200

この水性分散液は 548m μ の濁度より算出して 0.12 μ の粒子径のエマルジョンである。一方このエマルジョンを塩化カルシウムで塩析凝固後に水及びメタノールで洗滌して減圧乾燥機で乾燥する。乾燥重合体を 100 メッシュの不銹鋼製金網の中へ採取して、トルエン溶液中に暗所で 48 時間浸漬する。その後、トルエンを拭き去った後重量を測定し、再び減圧乾燥機で乾燥する。次の算式により、膨潤度及びゲル含量が算出出来る。

$$\begin{aligned} \text{膨潤度} &= \frac{\text{膨潤後の重量} - \text{再乾燥後の重量}}{\text{再乾燥後の重量}} \\ \text{ゲル含量} &= \frac{\text{再乾燥後の重量}}{\text{サンプル採取量}} \times 100 \end{aligned}$$

この重合体の膨潤度は 15.9 でゲル含量は 8.93 % であつた。

系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン、スチレン系樹脂 (A B B 樹脂) メタクリル酸エステル、ブタジエン、スチレン系樹脂 (M B B 樹脂) アクリロニトリル-ブタジエン系重合体、塩素化ポリエチレン等の重合体及びこれらの重合体をもとに PVC と混合出来る様に変成した重合体或いは及び可塑剤とともに PVC に配合することも可能である。

本発明の組成物を得るために熱安定性向上剤、紫外線吸収剤、滑剤、充填剤、帯電防止剤、加工助剤等を加えることも可能である。

以下実施例をもつて更に具体的に説明する。なお実施例中の部及び多はいずれも重量を示す。

実施例 I

(A) 幹重合体水性分散液の製造

第一表の成分をかきまぜながら、50°C に保つ。約 1 時間後に内温が上昇するので冷却しつゝ 60°C 以下に保ち、6 時間重合すると重合率 97% の重合体エマルジョンが得られる。

(B) グラフト重合体の製造

前記 (A) で得られた幹重合体水性分散液と第 2 表の成分を 60°C の温度でかきまぜながら第 3 表の成分を 4 時間にわたり滴下して重合した後、更に一時間保つて重合を完結する。転化率は約 85 % であつた。

第 2 表

幹重合体水性分散液 (重合体固形分として)	60 部
水	200
(水性分散液からの水を含む)	
ナトリウム・ホルムアルデヒドスルホキシレート (以下 B F B とする)	0.4
エチレンジアミン四酢酸、ニナトリウム (以下 EDTA・2Na)	0.01
硫酸第一鉄、七水塩	0.005

第 3 表

スチレン	24 部
メタクリル酸メチル	12
アクリロニトリル	4

キヌメジハイドロパニオキサイド 0.2 部

(以下 C H P とする)

得られたグラフト共重合体分散液は塩化カルシウム溶液を加えて塩析凝固した後、加温して粒状化し、脱水洗滌、乾燥して粉末状樹脂を得る。

(C) 塩化ビニル樹脂組成物の製造

グラフト重合体 12 部を平均重合度 700 の塩化ビニル重合体 100 部とジブチル錫メルカプチド 2 部、エポキシ化大豆油 1 部、油性ワックス 0.5 部と混合し、160°C に調節した熱ロールで 5 分間混練した後、180°C の熱プレス 15 分間圧縮成形することにより試料を調製した。常法に従つて衝撃強度と引張り強度を 28°C にて測定し第 4 表の実施例 I - 1 の結果を得た。同様にメタクリル酸アリルに代えてアクリル酸アリル 1 部を使用して第 4 表の実施例 I - 2 の結果を得た。

参考例 I

幹重合体の水性分散液を製造するに当り、実

実施例 I のメタクリル酸アリルに代わり、エチレングリコールジメタクリレート 1 部を使用して繰り返し、第 4 表の参考例 I-1 とする。このときの幹重合体の性質及び塩化ビニル樹脂組成物の性質を第 4 表に記した。更に、ジビニルベンゼン 1 部を使用した例を参考例 I-2 として記した。

通常用いられる多官能性ビニル化合物を使用した場合に比して重合性 α -カルボン酸のアリルエステルを用いた方が塩化ビニル樹脂組成物の性質が向上しやすい。

第 4 表

実施例	I-1	I-2	参考例 I-1	I-2
幹重合体の性質	メタクリル酸アリル	アクリル酸	エチレングリコールジメタクリレート	ジビニルベンゼン
重合率 (%)	98	96	97	95
粒子径 (μ)	0.18	0.18	0.18	0.09
ゲル含量 (%)	8.83	7.79	8.3	1.8
膨潤度	15.9	24.4	5.48	82.0
グラフト重合体の性質				
転化率 (%)	95	96	95	94
塩化ビニル組成物				
アイソント衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$)	208	202	78	65
引張り強度 (kg/cm^2)	482	472	899	888
伸び (%)	185	180	184	180

幹重合体の水性分散液と第 2 表の成分を仕込む。但し水の量は後述する酢酸と苛性カリの添加に要する量を合計して 250 部になる様仕込む。反応混合物を 60°C に保ち、かきまてながら 2 分の酢酸水溶液を 19 部加えて、15 分間保たれる。その後 2 分苛性カリを 18 部加えて分散液を安定にした後、第 3 表の成分を実施例 I と同一の操作を行つて塩化ビニル樹脂組成物を得た。この性質を第 6 表に示す。

参考例 II

幹重合体分散液を製造するのに、メタクリル酸アリルを使用せずアクリル酸ブタール 100 部を用いて実施例 II を繰返した。幹重合体の重合率は 97% でありグラフト重合体の転化率は 96% であつた。グラフト重合体分散液は通常の塩析凝固によつては粉末状物は得られず塊状物となる。この塊状物を乾燥後に実施例 I (C) と同様に塩化ビニル樹脂と組成物を製造した。ロール加工が困難で、非常に脆く機械的性質の測定は困難であつた。第 6 表に併記する。

特開 昭 49-10237 (7)

アイソント衝撃 強度: ASTM D256-56 に準拠し、 23°C

の $\frac{1}{4}$ 吋ノッチ付の値 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$

引張り強度: ASTM D259-56 に準拠した 28°C の間

定値 kg/cm^2

伸び 率: 同上、破断するまでの値 %

実施例 III

幹重合体分散液の製造のために第 5 表の成分を攪拌しながら、 80°C の温度に保ち、第 6 表の如くアクリル酸ブタール 98.5~95 部とメタクリル酸アリル 0.5~5 部及び CHP 0.2 の混合液を 6 時間にかつて追加しつつ重合を進める。追加し終つてから 2 時間保つて重合を完結する。得られた重合体の性質は第 6 表の通りであつた。

第 5 表

水	200 部
オレイン酸ナトリウム	3
ホルムアルデヒド縮合ナフタリンスルホン酸ナトリウム	0.2
S F S	0.4
EDTA, 2Na	0.01
硫酸第 1 鉄七水塩	0.005

参考例 III

実施例 III のメタクリル酸アリルの代りにエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) を 1 部から 5 部まで変化して実施例 III を繰返した。この例の両端を III-4, III-2 とした。この場合も参考例 III と同様にグラフト重合体分散液から粉末状の重合体は取得し得なかつた。更に塩化ビニル樹脂組成物は加工が困難で、脆く、機械的強度の測定は困難であつた。

参考例 IV

実施例 III のメタクリル酸アリルに代つて多官能性架橋剤ジビニルベンゼン (DVB) を 1 部使用した場合に第 6 表に性質を示した。参考例 III 及び III と同様の性質であつた。

第 6 表

実施例	重合体						ラフト重合转化率 %	塩化ビニル樹脂組成物		
	アクリル酸ブタール (%)	メタクリル酸アリル (%)	重合率 (%)	分子重量 低 分子 量 分	重合率 (%)	粘度 cp /ml		衝撃強度 kg/cm ²	引張り強度 kg/cm ²	伸び %
II-1	99.5	0.5	95	0.06	98	28	95	11.5	475	187
2	99	1	95	-	92	24	95	24.5	485	175
3	98	2	95	-	90	21	-	27.8	486	179
4	97	3	94	-	93	18	-	27.4	489	180
5	95	5	95	-	92	21	-	17.8	485	185
参考例II	100	0	97	-	熱で可溶	-	95	熱くて測定出来ず		
III-1	99	BOD MA1	96	-	-	-	-	-	-	-
III-2	95	同上2	96	-	-	-	-	-	-	-
IV	99	DVBI	94	-	-	-	95	-	-	-

実施例 II

アクリル酸ブタール 99 部とメタクリル酸アリル 1 部を使用して実施例 I で得た幹重合体 60 部の存在下にグラフト単量体 40 部を第 7 表の単量体組成で混合して実施例 I と同様の操作で重合体を得た。この重合体の実施例 I (C) による塩化

実施例 I より II までの塩化ビニル樹脂組成物の中から選り 500 時間のウエザロメーターによる曝露試験を行なった。曝露前後に於ける衝撃強度、引張り強度を常法により測定した。この場合市販のメタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合体 (MBS 樹脂) を比較対照に測定した。結果を第 8 表に示す。

第 8 表

測定試料	初期強度			500時間曝露後強度		
	衝撃強度	引張り強度	伸び	衝撃強度	引張り強度	伸び
I-1	22.5	482	185	12.0	508	76
参考例 I-2	6.5	388	180	5.2	395	23
II-2	24.5	488	178	12.4	525	78
II-4	27.4	489	180	16.4	510	95
III-1	18.5	470	170	14.6	505	110
III-4	18.6	469	168	10.2	497	75
III-13	19.9	440	168	15.7	498	82
III-14	20.5	462	158	15.1	512	87
MBS	32.7	461	149	2.0	506	14

本発明による試料は高い耐衝撃性を示し、し

特開昭49-10237(公)
ビニル樹脂組成物の性質は第 7 表の如くである。

第 7 表

実施例	単量体組成(部)				グラフト重合率(%)	塩化ビニル樹脂組成物		
	メタクリル酸ブタール	スチレン	アクリロニトリル	アクリル酸ブタール		衝撃強度	引張り強度	伸び
II-1	100				97	18.5	470	170
2	90	10			96	16.8	475	185
3	75	25			95	14.9	468	188
4	50	50			95	15.5	466	168
5	50	35	15		95	21.5	460	160
6	50	15	35		94	18.4	472	185
7	40	40	20		98	25.3	455	170
8	30	40	30		95	19.3	455	182
9	30	70			95	20.0	458	173
10	25	65	10		94	21.4	458	154
11	10	70	20		94	24.3	448	150
12		80	20		95	22.6	460	177
13		65	35		95	19.9	440	168
14	90			10	96	20.5	462	158
15	60	30		10	95	15.8	465	172
16		30	30	10	97	18.8	458	160

かも耐衝撃性に秀れていることがわかる。

実施例 IV

実施例 II-2 と同一の方法で第 8 表のグラフト単量体の添加時に多官能性架橋剤エチレングリコールジメタクリレート を 0.4 部混合して使用した。更に、これに変えて変成剤のメタクリル酸アリルを 0.4 部使用して実施例 IV-2 とした。又グラフト単量体にメタクリル酸メチルを使用してこれにエチレングリコールジメタクリレートを 0.4 部使用した場合と、メタクリル酸アリル 0.4 部使用した場合をそれぞれ IV-8、IV-4 とした。その結果を第 9 表に示す。グラフト時に架橋剤又はこれと同等の効果ある変成剤を使用して良い結果が得られることがわかる。

第 9 表

実施例	W-1	W-2	W-3	W-4
グラフト単量体量(部)	40	40	40	40
単量体組成(部)				
メタクリル酸メチル	80	80	100	100
メタレン	80	60		
アクリロニトリル	10	10		
重合剤	エチレンジオキソ ルビロキサレート アリル	メタクリル酸 エチレンジオキソ ルビロキサレート アリル	エチレンジオキソ ルビロキサレート アリル	メタクリル酸 エチレンジオキソ ルビロキサレート アリル
グラフト重合転化率	97	98	98	97
塩化ビニル樹脂組成物				
衝撃強度	224	287	208	213
引張り強度	474	475	480	475
伸び	165	158	148	158

実施例 V

アクリル酸ブチル99部とメタクリル酸アリル1部を使用した幹重合体を用いた実施例 I の方法でグラフト単量体の添加方法を次の2組成に分けて、第一組成に CHP を0.1部混合し、これを2時間で添加した後、30分間保ち、第二組成も同様に CHP 0.1部を混合して2時間で添加する。添加後1時間を保つて重合を完結する以外は実施例 I を繰り返した。塩化ビニル樹脂組成

実施例 W-1 とした。更にアクリル酸ブチルを90部とアクリロニトリル9部を使用して実施例 W-2 とした。幹重合体の重合率はともに95%以上であり、水性分散液の粒子径は0.06μであった。グラフト重合体の転化率はともに95%以上を示した。塩化ビニル樹脂組成物の性質を第11表に示す。

第 11 表

実施例	W-1	W-2
幹重合体の組成	アクリル酸ブチル 80部 アクリル酸エチル 40部	アクリル酸ブチル 90部 アクリロニトリル 9部
重合率	95%	95%
粒子径	0.06μ	0.06μ
ゲル含量	92%	94%
膨潤度	24	16
グラフト重合転化率	95%	96%
塩化ビニル樹脂組成物		
アイソット衝撃強度	175	168
引張り強度	508	495
伸び	158	147

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社
代理人 弁理士 浅野真一
市村彰三

物の性質を第10表に示す。

第 10 表

実施例	V-1	V-2	V-3
第一グラフト組成(部)			
MMA	15	15	0
ST	5	5	10
AN			4
第二グラフト組成(部)			
MMA	6	8	15
ST	10	12	5
AN	4	5	
グラフト重合転化率(%)	95	96	94
塩化ビニル樹脂組成物			
アイソット衝撃強度 Kp-cm/d	185	197	178
引張り強度	492	495	488
伸び	165	182	167

実施例 VI

実施例 I で幹重合体にメタクリル酸アリル1部とアクリル酸ブチルが50部とアクリル酸エチルが40部を使用する以外は実施例 I を繰り返す。

5. 添附書類の目録

- (1) 願 書 副 本 1 通
- (2) 明 細 書 1 通
- (3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者・代理人

(a) 発 明 者

- コウベシヒヨウゴク キダゴロウ
(1) 神戸市兵庫区北五葉7丁目1番12-508号

ヤス ナガ シゲ キ
安 永 茂 樹

- アカシシ マツ オカ
(2) 明石市松ガ丘2丁目2番26-501

タ ナカ ユダカ
田 中 豊

- コウベシヒヨウゴク キダゴロウ
(3) 神戸市兵庫区吉田町1丁目52番地

ハシ モト シン ヒコ
橋 本 芳 彦

(b) 代 理 人

大阪市北区中之島5丁目5番地
鐘淵化学工業株式会社 内
(6509) 弁理士 市 村 彰 三

手 続 補 正 書

昭和47年10月27日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許願第52321号

2. 発明の名称

塩化ビニル樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区中之島3丁目3番地
(094) 鐘淵化学工業株式会社

代表取締役 井 上 徳 治

4. 代 理 人

大阪市北区中之島3丁目3番地

鐘淵化学工業株式会社 内

(6932) 弁理士 浅 野 真 一

同 所

(6509) 弁理士 市 村 彰 三

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

① 明細 第8頁上から11行目

「高めることは」の次に「好ましくなく」を挿入する。

② 明細書第9頁上から5行目

「必用」を「必要」に訂正します。

③ 明細書第10頁下から5行目

「ゲル含量を」を「ゲル含量は」に訂正します。

④ 明細書第13頁下から2行目

「イソプロピル」の後に「n-ブチル」を挿入する。

⑤ 明細書第15頁上から8行目

「メタクリル酸メタクリル酸アルキルエステル」を「メタクリル酸アルキルエステル」に訂正します。

⑥ 明細書第17頁下から4行目

「回収するが」を「回収するか」に訂正します。

⑦ 明細書第20頁下から3、4行目の算式に次の如く線を挿入する。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{膨潤後の重量} - \text{再乾燥後の重量}}{\text{再乾燥後の重量}}$$

$$\text{ゲル含量} = \frac{\text{再乾燥後の重量}}{\text{サンプル採取量}} \times 100$$

⑧ 明細書第26頁上から5行目

「Ⅲ-4」を「Ⅲ-1」に訂正します。

以 上